



TITLE:

ヒドロキノン類の自動酸化に関する速度論的研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

井藤, 壮太郎

CITATION:

井藤, 壮太郎. ヒドロキノン類の自動酸化に関する速度論的研究. 京都大学, 1976, 工学博士

ISSUE DATE:

1976-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/221003>

RIGHT:

氏 名	井 藤 壮 太 郎 い とう そう た ろ う
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 867 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 51 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ヒドロキノンの自動酸化に関する速度論的研究

(主 査)
論文調査委員 教授 新宮 春男 教授 岡本 邦男 教授 福井 謙一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は有機化合物の自動酸化において酸化抑止剤として知られるフェノール類の代表的化合物であり、また空気酸化法による過酸化水素の工業的製造の触媒としても用いられるヒドロキノン類の自動酸化について速度論的に研究し、アルカリ性ならびに酸性条件でのそれぞれの反応機構を究明したもので、2編10章からなっている。

第1編はヒドロキノン類のアルカリ性自動酸化の反応機構に関する研究を述べたもので、第1章で液相自動酸化の反応機構研究を歴史的に概観し、炭化水素やアルデヒド類の自動酸化がパーオキシラジカルを連鎖中心とする連鎖機構によることはよく明らかにされているが、ヒドロキノン類の自動酸化についてはWeissbergerの速度論的研究以外に知られるところが少なく反応は一般に複雑とされ、連鎖反応としての基本型式すら定められていないことを述べている。

第2章ではまずヒドロキノン類のアルカリ性自動酸化の化学量論を検討し、ベンゼン核の水素がメチル基で置換されていないヒドロキノンについては自動酸化にともない核水素が酸化反応して複雑な生成物を与えるが、反応初期の一次生成物としてはデューロヒドロキノンの場合と同様に過酸化水素とキノンを定量的に与えるが、この両者は二次的な反応により分解し複雑な生成物となることを明らかにしている。

第3章ではヒドロキノンのアルカリ性自動酸化の速度論を精細に検討し、この反応は誘導期を示さず一定の反応量までの初期段階は厳密にヒドロキノンおよび酸素濃度につき1次、水酸基イオン濃度につき2次の速度則に従い、反応成分の初濃度や反応生成物(ベンゾキノンと過酸化水素)の添加濃度には無関係であることおよび一般の酸化防止剤として有力な水素供与体の添加にも影響されないことを確め、反応機構としてはラジカル連鎖をふくまず律速段階において少なくともヒドロキノンジアニオン Q^{--} と酸素分子の関与する活性化中間体をふくむものであること、およびこの意味の次式による酸化速度定数 k^* の値は

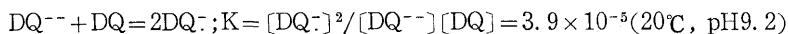
$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k^*[Q^{--}][O_2]$$

30℃において $1.9 \times 10^5 (\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1})$ であって例えばクメンなどの炭化水素のラジカル連鎖機構による自動酸化の律速段階 ($\text{RO}_2\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{RO}_2\text{H} + \text{R}\cdot$) の速度定数の 10^5 倍も大きいことを明らかにしている。

第4章から第6章までは Weissberger がヒドロキノンの自動酸化反応機構につきセミキノン活性中間体説を提出する動機となったメチル置換ヒドロキノンの典型としてデュロヒドロキノン DHQ のアルカリ自動酸化について前章のヒドロキノン BHQ との対比において詳細な速度論的検討を加えたもので、とくにこの場合に特徴的な生成するキノンによる自己加速的な反応促進作用を明らかにし、これがキノン Q とヒドロキノンジアニオン Q^{--} とのキンヒドロノ型会合体イオン ($\text{Q}\cdots\text{Q}^{--}$) の形成にもとづくもので、セミキノンイオン説は誤りであることをはじめて実証している。

まず、DHQ の pH7.4 以上のアルカリ性自動酸化ではその反応経過が典型的な S 字曲線で表わされ誘導期 t_i と極大酸化速度 r_{\max} とを示すが、この r_{\max} にあたる S 字型反応曲線の変曲点から後の反応経過は見かけ上 BHQ の場合と同様のヒドロキノンについて 1 次の速度特性を示し、例えば、pH を変化させた場合の 1 次速度定数をそれぞれ BHQ と DHQ について比較すると両者は完全な直線的比例関係にあり、両者の酸化反応が共通にヒドロキノンジアニオンを経由する反応型式で進行していることが示された。ただし、速度定数の大きさは DHQ の方が BHQ より 10 倍大きく、その活性化エネルギー値も 14.3 kcal/mol と 21.7 kcal/mol との差 7 kcal だけ小さい。

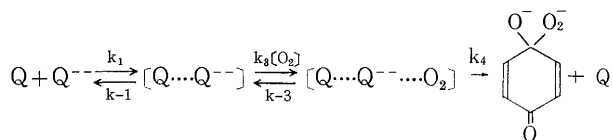
DHQ の自動酸化の反応初期の自己加速は明らかに生成物デュロキノン DQ の促進作用によるもので、DQ 添加濃度の影響を r_{\max} について見ると、反応次数として低濃度のとき一次で濃度を増すと 0 次となり、触媒作用と類似の飽和現象が見られ、この飽和に達する DQ 濃度は酸素分圧の高いほど大きくなる。また、この飽和に達するキノン濃度の反応では誘導期がなくなり、BHQ 酸化の場合と同様の速度経過を示す。また、酸素分圧依存性についても、DHQ 濃度が低くしたがって DQ 濃度も実際上低い場合には酸素の反応次数は 0 次となり、DQ 濃度を増すと反応次数が増大し、飽和に近づくとともに BHQ の酸化の場合と一致して 1 次依存性となることを確めている。このように DHQ 酸化の連鎖反応特性はキノン DQ を一種の触媒のような連鎖中心とするもので BHQ の場合をひとつの極限として包含し、ラジカル連鎖を一次的にはふくまないものと考えられるので、Weissberger の仮定したセミキノン (イオンラジカル) 中間体の反応性をここで検討した。その結果、DHQ の自動酸化反応液中のデュロセミキノンイオン $\text{DQ}\cdot^-$ の濃度を吸収スペクトルにより測定し、次式のように



$\text{DQ}\cdot^-$ が速やかに生成し平衡に達することを確かめたが、このものは比較的不活性で、その濃度と酸化速度とは無関係であるという結論を得ている。

最後に、キノン類の自動酸化促進作用の機構を明らかにするため、電子受容性の異なる三種のキノン類、DQ、BQ およびクロラニル CQ の添加効果を検討した。その結果、BHQ に対しては DQ、BQ とともに無影響であるが、CQ では明瞭な促進効果が現われ、DHQ に対して $\text{DQ} \leq \text{BQ} \ll \text{CQ}$ の順に最も著しい促進が認められたが、CQ のヒドロキノン CHQ に対しては三種のキノンの促進効果は微小であって、すなわち、電子供与体ヒドロキノンと電子受容体キノンとのキンヒドロノ型会合体の電荷移動エネルギー序列に従った酸化促進効果が明らかにされた。

第7章は以上の諸結果を総合してヒドロキノン類のアルカリ性自動酸化の反応機構を考察し、この反応はキノン類の反応促進に関するヒドロキノンジアニオン Q^{--} とキノン Q とのキノヒドロ型会合体 $[Q \cdots Q^{--}]$ を共通に重要な中間体とし、このものに対してさらに分子状酸素が律速段階に参与する錯合体を速やかに形成し、この錯合体においての分子内反応として過酸化水素生成と同時にキノンを再生する次の機構を結論し、



k_4 段階を律速として、定常状態法の近似による速度式

$$\text{酸化速度} = \frac{A[O_2]}{1+B[O_2]} [HQ]_0^2 [OH^-]^2 \left(\frac{[Q]_0}{[HQ]_0} + x \right) (1-x) \quad \text{ただし } x \text{ は変化率, } A, B \text{ は常数}$$

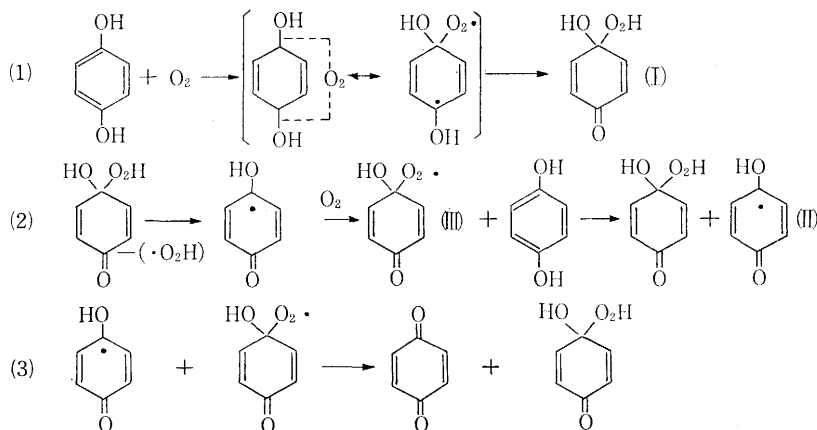
によってラジカル連鎖をふくまない自己加速反応の速度特性を矛盾なく説明できることを述べている。

第2編はヒドロキノンの中性自動酸化による過酸化水素合成の反応機構に関する研究として、まず、デロヒドロキノン DHQ の酸性自動酸化の速度論を検討し、この場合にも典型的なS字型を示す酸素吸収量・時間曲線を解析して、時間零へ外挿される有限の初速度 r_{i0} と自己加速によって定常連鎖に発展する極大速度 r_{max} とを明確に識別し、それぞれの速度特性を明らかにした。すなわち、 r_{i0} はヒドロキノン濃度につき1次酸素分圧には1.8次の依存性を示し、ハロゲンイオンの影響を全くうけず、活性化エネルギーは22.4kcal/molであるが、 r_{max} はそれぞれ0.5~2次、0.4~1.2次とハロゲンイオンの抑制効果により反応次数が変化し、13.5kcal/molの低い値を示す。ただし、両者いずれも溶媒、pH、キノン添加の影響は認められず、本酸化反応が独自の開始反応を含む溶媒などへの連鎖移動のない閉鎖的なラジカル連鎖反応により未解離のヒドロキノンを経て過酸化水素を生成することを明らかにした。さらに、 r_{max} に対するハロゲンイオンの抑制作用を詳細に検討し、その速度特性がベンゾキノンの光化学付加反応に対するハロゲンイオンの抑制挙動と類似していることから両者に共通の反応中間体としてキノールラジカル(セミキノンラジカル)を連鎖中心と推定している。

以上のDHQについての酸性自動酸化の基礎研究を過酸化水素製造に関して工業的に重要なアントラヒドロキノン類の非水溶媒中での自動酸化に拡張し、工業的に用いられる2-エチルアントラヒドロキノン(EAHQ)をふくむ5種のヒドロキノン類について自動酸化速度に対するヒドロキノンの構造因子の影響を調べた結果、 r_{i0} および r_{max} のいずれについてもヒドロキノンの構造による速度序列は対応するキノンの半波電位あるいは標準還元電位の序列と対数比例的によく一致し、 r_{i0} の開始反応についてはヒドロキノンと分子状酸素との会合錯体形成、 r_{max} の連鎖伝播反応についてはパーオキシラジカルによるヒドロキノンからの水素引き抜きをそれぞれ律速段階として構造因子に関する還元電位序列が合理的に解釈されとされている。

以上の諸結果を総合し、ヒドロキノン類の中性または酸性自動酸化による過酸化水素の定量的生成の反応機構として次のように(1)キノン・過酸化水素付加体(1)を自己開始剤とする連鎖開始反応(r_{i0})、(2)キ

ノールラジカル(Ⅱ)を連鎖中心とする伝播反応(r_{\max}), (3)キノールラジカルとパーオキシラジカル(Ⅲ)との間の水素移動による連鎖停止反応を基本とする連鎖機構を結論し, これによってすべて実験結果を矛盾なく首尾一貫して説明されたとしている。

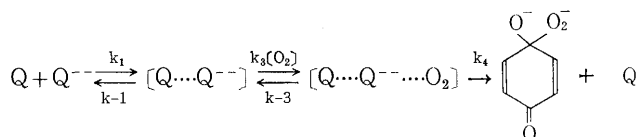


論文審査の結果の要旨

ヒドロキノン類は自動酸化の酸化抑制剤として知られ, また, 空気酸化法による過酸化水素の工業的製造の触媒としても用いられているものであるが, それ自身の自動酸化について文献上知られるところは意外に少ない。この論文はヒドロキノン類の自動酸化反応をアルカリ性および酸性条件において速度論的に研究し, それぞれの反応機構を実証的に解明したものである。

まず, アルカリ性自動酸化については, 反応結果が複雑であるとされるが総括的な反応経過は速度論的に単純な1次反応則にしたがうヒドロキノンを, 反応結果は単純でキノンと過酸化水素とを定量的に与えるが反応経過は誘導期を示し自己加速的な連鎖反応特性を示すデュロヒドロキノンとの両者を対比してそれぞれの自動酸化の速度特性を支配する反応諸因子について系統的に検討した結果, 両者は共通に少なくともヒドロキノンジアニオンと酸素分子がそれぞれ1分子的に関与する活性化中間体を律速段階にふくみ, ラジカル連鎖をふくまない反応機構に従うことが明らかにされた。ただし, デュロヒドロキノンの場合には酸化生成物キノンによる酸化促進作用が特徴的であり, これによって反応初期の自己加速現象と誘導期が説明されるが, キノン添加濃度の影響を見ると, 促進作用に関するキノンの反応次数は低濃度のとき1次, 濃度を増すと0次となり, 触媒作用と類似の飽和現象が見られ, またこの飽和に達するキノン濃度の反応では誘導期がなくなり, ヒドロキノン酸化の場合と同様の速度経過を示す。また, 酸素分圧依存性についても同様にキノン濃度に関する飽和条件において両者の自動酸化の速度特性が一致することを認め, デュロヒドロキノン酸化についてのキノンを触媒的な連鎖中心とする連鎖反応機構がヒドロキノン酸化の場合をひとつの極限として包含しうることを実証した。さらに, キノンの酸化促進作用に関して, 電子受容性の異なる三種のキノン類の添加効果を比較検討し, 電子供与体ヒドロキノンジアニオンと電子受容体キノンとのキノヒドロ型会合体の電荷移動エネルギー序列にしたがった酸化促進効果を認めた。

一方、このキンヒドロノン型会合体の形成に関連してセミキノンイオンラジカル $Q^{\cdot-}$ の生成平衡が成立するが、このものは不活性で酸化促進効果のないことを立証し、在来の定説とされた Weissberger のセミキノンラジカル中間体仮説を否定している。以上の諸結果を総合しヒドロキノン類 HQ のアルカリ性自動酸化は、ヒドロキノンジアニオン Q^{--} とキノン Q とのキンヒドロノン型会合体 $[Q \cdots Q^{--}]$ を中間体とし、このものに対してさらに分子状酸素が律速段階に関与する錯合体 $[Q \cdots Q^{--} \cdots O_2]$ を速やかに形成し、この錯合体において分子内的反応として過酸化物を生成と同時にキノン Q を再生する次の機構により進行すると結論し、



これによってラジカル連鎖をふくまない自己加速反応の速度特性を矛盾なく説明した。

ヒドロキノン類の中性または酸性自動酸化については、まず、デュロヒドロキノンの場合の反応初期の速度論を検討し、開始反応をふくむ一定有限の初速度 r_{i0} と自己加速的に定常連鎖に発展する極大速度 r_{max} とを明確に識別し、それぞれの速度特性を明らかにした。すなわち、 r_{i0} はヒドロキノン濃度には 1 次、酸素分圧には 1.8 次の依存性を示しハロゲンイオンの影響をうけないが、 r_{max} はそれぞれ 0.5 ~ 2 次、0.4 ~ 1.2 次とハロゲンイオンの抑制効果により反応次数が変化する。ただし両者いずれも溶媒、pH、キノン添加の影響は認められず、本酸化反応が未解難のヒドロキノンを経て独自の開始反応をふくみ溶媒などへの連鎖移動のない閉鎖的なラジカル連鎖機構により進行することを明らかにした。さらに、 r_{max} に対するハロゲンイオンの抑制作用の検討によりこれが連鎖中心としてのキノールラジカルにもとづくこと、また、過酸化水素製造に工業的に用いられる 2-エチルアントラヒドロキノン²をふくむ 5 種のヒドロキノン類について自動酸化速度に対するヒドロキノン構造因子の影響を検討して、 r_{i0} および r_{max} のいずれについてもヒドロキノン構造による速度序列が対応するキノンの半波電位あるいは標準還元電位の序列と対数比例的に一致することを見出し、 r_{i0} の開始反応はヒドロキノンと分子状酸素との会合錯体形成、 r_{max} の連鎖伝播反応はパーオキシラジカルによるヒドロキノンからの水素引抜きを、それぞれ律速段階とすることが合理的であることを示した。以上の結果を総合し、ヒドロキノン類の中性または酸性自動酸化による過酸化水素の定量的生成の反応機構として(1)キノン・過酸化水素付加体を自己開始剤とする連鎖開始反応 (r_{i0})、(2)キノールラジカルを連鎖中心とする伝播反応 (r_{max})、(3)キノールラジカルとパーオキシラジカルとの間の水素移動による連鎖停止反応をそれぞれ基本とする連鎖機構を結論した。

以上を要するに、この論文はヒドロキノン類の自動酸化についてアルカリ性および酸性条件においてそれぞれ系統的な速度論的研究を行い、前者においてはキノンの促進作用に関してキンヒドロノン型活性中間体を、後者においてはキノールラジカルを連鎖中心としてふくむ連鎖反応機構をそれぞれ解明し、自動酸化の反応理論に重要な新知見を加えるとともに工業的に重要な過酸化水素合成反応の機構をはじめて明らかにしたもので、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。